

# 以煤泥为还原剂海滨钛磁铁矿直接还原焙烧反应历程

于春晓, 孙体昌<sup>✉</sup>, 高恩霞, 刘志国, 徐承焱

北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

**摘 要** 研究以煤泥为还原剂, 印尼某海滨钛磁铁矿在直接还原焙烧过程中, 不同焙烧温度下矿物组成变化规律。X射线衍射和扫描电镜分析结果表明, 随着焙烧温度的升高, 钛磁铁矿逐渐被还原。其中铁矿物经过浮士体(FeO), 最终被还原成金属铁; 而钛则经过钛尖晶石最终生成钛铁矿和少部分的铁板钛矿。在整个直接还原焙烧过程中, 金属铁颗粒在1100℃左右生成, 然后不断长大, 在1250℃时金属铁颗粒明显增多, 在之后的保温过程中, 金属铁颗粒不断长大, 并在此过程中将金属铁从中分离出来。

**关键词** 钛磁铁矿; 煤泥; 直接还原; 焙烧; 温度; 分离

**分类号** TD925; TF556

## Direct reduction roasting process of seaside titanomagnetite with coal slime as a reductant

YU Chun-xiao, SUN Ti-chang<sup>✉</sup>, GAO En-xia, LIU Zhi-guo, XU Cheng-yan

School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

**ABSTRACT** The mineral composition variation of Indonesian seaside titanomagnetite at different roasting temperatures was studied in the direct reduction roasting process with coal slime as a reductant. The roasted products were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It is found that as the roasting temperature rises the titanomagnetite is gradually reduced. Iron minerals in the titanomagnetite are first reduced to FeO and finally into metallic iron. Titanium minerals contained in the titanomagnetite are first reduced to titanium spinel and finally into ilmenite with a small amount of pseudobrookite. In the direct reduction roasting process, metallic iron particles generate at about 1100℃ and continue to grow. At 1250℃, molten metallic iron particles obviously increase and metallic iron particles continue to grow in the later thermal process. The separation of metallic iron and ilmenite is realized in this process.

**KEY WORDS** titanomagnetite; coal slime; direct reduction; roasting; temperature; separation

近年来, 随着矿产资源的开发利用, 人们越来越意识到陆地矿山资源的有限性, 而海滨砂矿作为一种储量较为丰富的海洋矿产资源则越来越受到各国的广泛重视。海滨砂矿主要是指在海滨地带由河流、波浪、潮汐、潮流和海流作用, 使砂质沉积物中重矿物碎屑富集

而形成的矿床<sup>[1]</sup>, 其主要特点是粒度细、品位高和分布广<sup>[2]</sup>。海滨砂矿中矿物类型主要以钛铁矿、钛磁铁矿和磁铁矿为主<sup>[3]</sup>。钛磁铁矿作为铁矿石的一种, 其开发利用对于缓解现有的铁矿石资源紧张等问题具有重要意义。目前, 已有不少海滨钛磁铁矿被开采利用, 但

是在选别过程中,存在铁精矿中铁的品位和回收率偏低、钛的含量偏高、钛铁分离较差等问题,卫敏等<sup>[4]</sup>对印尼桑义赫岛的海滨钛磁铁矿通过磁选—磨矿—磁选—磁筛的方法,最终得到铁品位 58.34%、回收率 59.68% 及  $\text{TiO}_2$  品位 8.26%、回收率 65.82% 的钛铁精矿,精矿中铁的品位和回收率均偏低,而钛大量存在于铁精矿中,影响铁精矿的质量。

不少学者<sup>[5-7]</sup>采用重选、磁选等传统的选矿工艺对海滨钛磁铁矿进行选别,得到的铁精矿中铁的品位一般不高于 60%,而  $\text{TiO}_2$  品位则基本不低于 8%,这种铁精矿同样达不到炼铁的要求,钛存在于铁精矿中,没有被单独富集,也造成钛资源的浪费。高本恒等<sup>[8]</sup>将印尼某海滨砂矿的精矿采用直接还原—磨矿—磁选的工艺处理,得到铁品位 91.06%、铁回收率 97.27%、 $\text{TiO}_2$  品位 1.6% 的直接还原铁粉,直接还原铁粉中铁的品位和回收率明显提高,但钛的品位仍然偏高。高恩霞等<sup>[9]</sup>以煤为还原剂对印尼某海滨钛磁铁矿通过直接还原焙烧—磨矿—弱磁选的工艺,得到铁品位 93.74%、铁回收率 95.91%、 $\text{TiO}_2$  品位 0.45% 的还原铁粉,较好地实现钛铁分离。目前,对于直接还原焙烧的研究中,还原剂多采用无烟煤、烟煤等质量较好的煤粉<sup>[9-10]</sup>。笔者在研究中发现,用煤炭洗选加工过程中的副产品——煤泥代替煤粉作为海滨钛磁铁矿直接还原焙烧的还原剂,能够得到铁品位和铁回收率高于 90%, $\text{TiO}_2$  品位低于 0.8% 的直接还原铁产品<sup>[11]</sup>。同时,在研究中发现,焙烧温度对直接还原焙烧产品的指标有着重要影响,但其原因和机理尚不清楚。因此,本文的目的是研究以煤泥为还原剂时海滨钛磁铁矿直接还原焙烧反应过程中矿物组成的变化和微观结构的变化,以探明温度对直接还原焙烧过程的影响并确定适宜的焙烧温度条件。

## 1 原料性质

研究所用原矿为印尼某海滨钛磁铁矿(以下称为原矿),原矿中 TFe 和  $\text{TiO}_2$  的品位分别为 51.85% 和 11.33%,基本不含 V、S 和 P 含量均较低。原矿中有用矿物主要为钛磁铁矿,还含有少量钛铁矿,脉石矿物主要是方镁石、菱镁矿、石英、辉石、透辉石等。原矿详细性质参见文献[11]。

研究所用还原剂为煤泥 TJ(TJ 为煤泥代号),其煤质分析以空气干燥基计,各成分的质量分数为:水分 1.42%,灰分 29.73%,挥发分 26.75%,固定碳 43.52%。可见,煤泥 TJ 中灰分和固定碳含量较高,挥发分含量较低。

研究所用添加剂为 YSE 和 YHG。其中,YSE 和

YHG 为 2 种不同的添加剂代号。YSE 为纯度 80% 的工业品,YHG 为分析纯。

## 2 实验方法

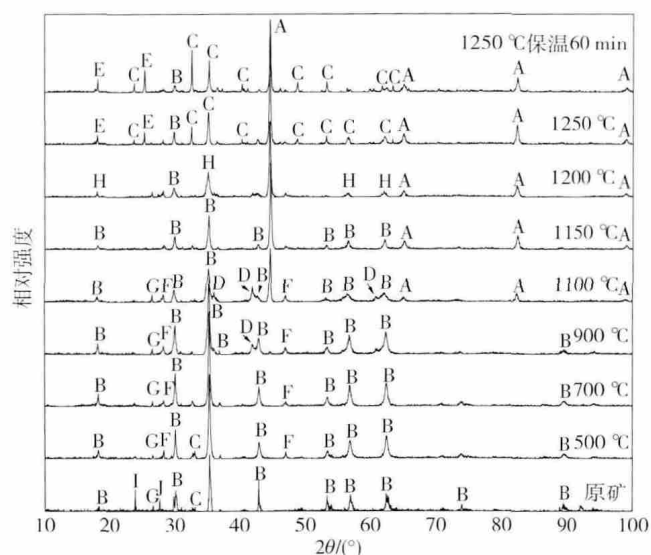
将原矿与 18% 的煤泥 TJ、8% 的 YSE 和 3% 的 YHG 混合均匀后置于石墨坩埚中,加盖后在室温放入马弗炉中,调节马弗炉的升温速度为  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在焙烧温度为 500、700、900、1100、1150、1200 和 1250  $^\circ\text{C}$  时各取出一个坩埚,最后在 1250  $^\circ\text{C}$  保温 60 min 后取出一个坩埚,取出的坩埚立即放入水中急冷,以保持该温度下焙烧产物应有的矿物组成和微观结构。

最后,将冷却后的焙烧产物均分为 2 份,其中一份经过制样机磨细后用 X 射线粉晶衍射(XRD)分析矿物成分的变化;另一份制成光片,用扫描电镜(SEM)观察其微观结构变化。

所用 X 射线粉晶衍射仪为 Rigaku(日本理学)Dmax-RD12kW;扫描电子显微镜为 CAMBRIDGE(德国卡尔蔡司)S-360,EVO18。

## 3 焙烧温度对焙烧产物组成的影响

用 X 射线衍射仪对不同焙烧温度的焙烧产物进行分析,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,焙烧温度为 500  $^\circ\text{C}$  时,焙烧产物中主要为钛磁铁矿(B)、钛铁矿(C)、石英(G)和 YSE(F),原矿中存在的辉石(J)等脉石矿物受热后转变为非晶态物质,其衍射峰消失。这说明在 500  $^\circ\text{C}$  以前,原矿中主要矿物并未发生反应。温度升高到 900  $^\circ\text{C}$  时,有  $\text{FeO}$ (D)生成,说明钛磁铁矿(B)还原成  $\text{FeO}$ (D)是在 700~900  $^\circ\text{C}$  之间开始的。500~700  $^\circ\text{C}$  之间矿物并未发生明显变化,到 1150  $^\circ\text{C}$  时, $\text{FeO}$ (D)消失,说明  $\text{FeO}$ (D)还原成金属铁(A)是在 900~1150  $^\circ\text{C}$  之间完成的。1100  $^\circ\text{C}$  时有金属铁(A)生成,钛磁铁矿(B)的衍射峰强度减弱,钛磁铁矿(B)逐渐进行反应。到 1150  $^\circ\text{C}$  时,焙烧产物中矿物基本为生成的金属铁(A)和剩余的钛磁铁矿(B)。随着温度的升高,1200  $^\circ\text{C}$  时,焙烧产物中有钛尖晶石(H),说明钛磁铁矿(B)转变为钛尖晶石(H)是在 1150~1200  $^\circ\text{C}$  之间开始的。到 1250  $^\circ\text{C}$  时,钛尖晶石(H)消失,出现钛铁矿(C)和少量的铁板钛矿(E),说明钛尖晶石(H)转变为钛铁矿(C)和铁板钛矿(E)是在 1250  $^\circ\text{C}$  以前完成的。最后,在 1250  $^\circ\text{C}$  保温 60 min 后,焙烧产物中主要为金属铁(A),且有部分钛铁矿(C)和少量在 1250  $^\circ\text{C}$  之前开始生成的铁板钛矿(E)以及少量未能反应的钛磁铁矿(B)。添加剂 YSE(F)在 1150  $^\circ\text{C}$  后消失,说明 YSE(F)在 1150  $^\circ\text{C}$  之前并未起作用,或基本没有反应,在 1150  $^\circ\text{C}$  之后发生反应,晶型被破坏,衍射峰消失。



A—金属铁; B—钛磁铁矿 ( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ ); C—钛铁矿 ( $\text{FeTiO}_3$ ); D—浮士体 ( $\text{FeO}$ ); E—铁板钛矿 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ); F—YSE; G—石英; H—钛尖晶石 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ); I—霞石 (铝硅酸钠); J—辉石 ( $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Si}_2\text{O}_6)$ )

图1 不同焙烧温度产物的X射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of products obtained at different roasting temperatures

从图1中可以看出,原矿中含铁矿物的反应历程主要为钛磁铁矿 ( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ )  $\rightarrow$   $\text{FeO}$   $\rightarrow$   $\text{Fe}$ ,这与Liu等<sup>[12-13]</sup>研究的铁精矿的煤基直接还原历程  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  是一致的. 原矿中的钛则遵循以下反应过

程: 钛磁铁矿 ( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ )  $\rightarrow$  钛尖晶石 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ )  $\rightarrow$  钛铁矿 ( $\text{FeTiO}_3$ ), 有少部分钛尖晶石 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) 转变为铁板钛矿 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), 在反应过程中钛磁铁矿 ( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ ) 中铁逐渐被还原为金属铁, 从钛磁铁矿中分离出来.

兰尧中<sup>[14]</sup>在对钛磁铁矿和其他铁氧化物的还原性进行比较时发现,还原中钛铁矿、钛磁铁矿、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的还原性从易到难的顺序为  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{钛磁铁矿} > \text{钛铁矿}$ . 由此可见,钛磁铁矿中铁要完全还原是非常困难的. 因此,在实验中通过添加添加剂YHG和YSE来降低焙烧过程中物料的熔点,增强原矿与还原剂等的接触,促进直接还原反应的进行. 同时从图1中可看出,控制在1250 °C下保温60 min,钛磁铁矿中铁尽可能地被还原出来,有助于后续磨矿-磁选的进行.

#### 4 不同焙烧温度焙烧产物的微观结构变化

为查明直接还原焙烧过程中不同温度下焙烧产物中矿物的形态和大小、矿物间嵌布关系等的变化,用扫描电子显微镜(SEM)对焙烧过程中不同焙烧温度下焙烧产物的微观结构进行研究,其结果如图2和图3所示. 图2为500、700、900和1100 °C时焙烧产物的扫描电镜照片,图3为1150、1200、1250和1250 °C保温60 min的焙烧产物的扫描电镜照片.

由图1的结果可知,在500 °C和700 °C时,焙烧产

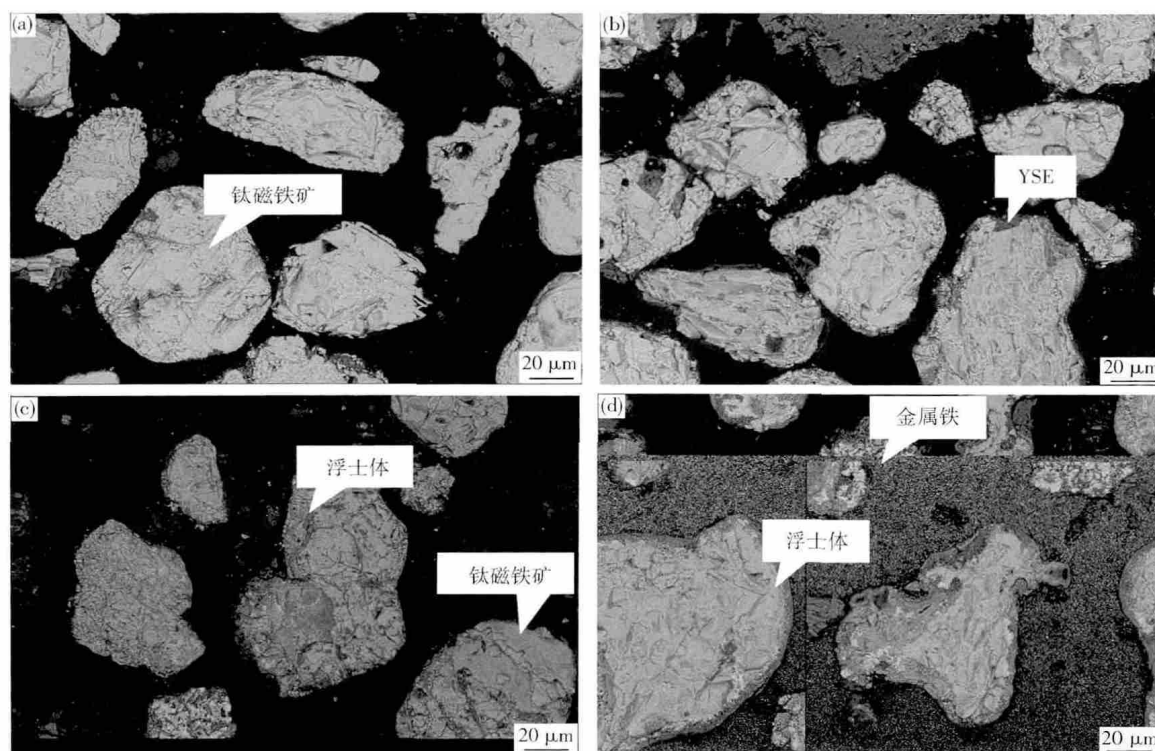


图2 焙烧产物扫描电镜照片. (a) 500 °C; (b) 700 °C; (c) 900 °C; (d) 1100 °C

Fig. 2 SEM images of roasting products: (a) 500 °C; (b) 700 °C; (c) 900 °C; (d) 1100 °C

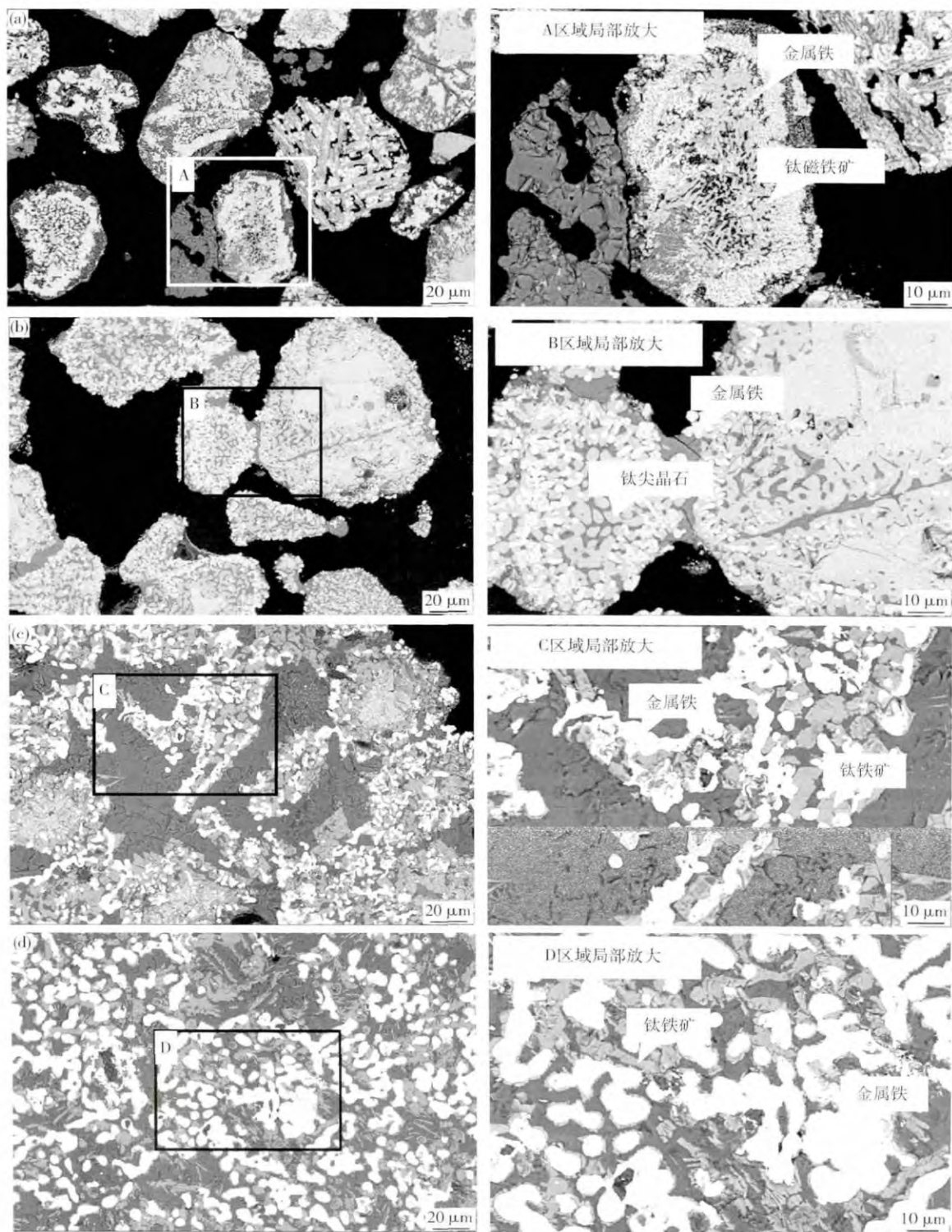


图3 焙烧产物扫描电镜照片。(a) 1150 °C; (b) 1200 °C; (c) 1250 °C; (d) 1250 °C保温 60 min

Fig.3 SEM images of roasted products: (a) 1150 °C; (b) 1200 °C; (c) 1250 °C; (d) 1250 °C for 60 min

物中以钛磁铁矿为主,矿物组成并未发生明显变化,对比图2中500 °C和700 °C的扫描电镜照片,发现矿物的微观结构逐渐改变,矿物颗粒的边缘逐渐模糊,但变化不明显。对比图2中扫描电镜照片可知,在500 ~ 1100 °C过程中,焙烧产物中矿物颗粒间仍保持独立,颗粒边缘逐渐趋于模糊,此阶段主要矿物仍以钛磁铁

矿为主,但在900 °C时可看到有浮士体( $\text{FeO}$ )存在,在1100 °C时 $\text{FeO}$ 仍存在,并有少量金属铁生成,生成的金属铁夹杂在钛磁铁矿中,含钛矿物与金属铁并未分离,因此此时钛磁铁矿仅处于直接还原焙烧反应的初级阶段,钛铁矿物仍以原矿中的钛磁铁矿形式存在,生成的金属铁颗粒也极其微小,大约在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右。此条



件下进行磨矿—磁选,很难得到合格的直接还原铁产品。

从图1的X射线衍射分析结果可知,在焙烧温度达到1150℃后焙烧产物中FeO消失,在1200℃时钛磁铁矿大部分转变为钛尖晶石和还原出来的金属铁,而达到1250℃后钛尖晶石大部分转变为钛铁矿,少部分变为铁板钛矿。结合图3中的扫描电镜照片,从1150℃开始,焙烧产物的矿物颗粒内部逐渐熔融,不断有亮白色的金属铁颗粒生成,含钛矿物逐渐以钛铁矿为主。

从图3中1150℃的扫描电镜照片可以看出,矿物颗粒仍独立存在,并没有熔融到一起,但矿物颗粒内部明显反应。从1150℃中A区域局部放大的扫描电镜照片中可看出,矿物颗粒内部生成1μm左右的金属铁颗粒,金属铁颗粒与反应不完全的钛磁铁矿夹杂在一起。在此温度下,生成的金属铁颗粒较小,并且还有相当部分的钛磁铁矿反应不完全。

从图3中1200℃的扫描电镜照片可以看出,此时焙烧产物中矿物颗粒逐渐熔融连接到一起,亮白色的金属铁颗粒逐渐增多。从1200℃中B区域局部放大的扫描电镜照片中可看出,生成的金属铁颗粒明显长大,达到5μm左右,部分金属铁颗粒熔融连接到一起,在铁颗粒的间隙存在的主要是钛磁铁矿在还原过程中生成的钛尖晶石,以及少部分脉石。在1200℃左右,钛磁铁矿( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ )基本上完全还原成钛尖晶石( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ),钛磁铁矿( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ )中Fe大部分被还原成金属铁。从扫描电镜照片中可以看出,此时的金属铁颗粒虽有一定程度的长大,但金属铁颗粒仍与钛尖晶石以及脉石相间分布,共生关系密切,金属铁颗粒比较分散。在这种条件下进行磨矿—磁选,很难达到使金属铁颗粒从钛尖晶石等矿物中解离出来的磨矿细度。

从图3中1250℃的扫描电镜照片可以看出,焙烧产物中矿物颗粒已经完全熔融在一起。从1250℃中C区域局部放大的扫描电镜照片中可以看出,亮白色的金属铁颗粒长大,大致在10μm左右,且数量增多,相对集中在一起,生成的钛铁矿大部分分布在金属铁颗粒的周围,部分呈条状分散在脉石中,金属铁部分仍包裹在钛铁矿中。这种条件下进行磨矿—磁选,很难达到很好的钛铁分离效果。从1250℃下保温60min的扫描电镜照片中可知,在延长焙烧时间的过程中,金属铁颗粒不断熔融长大,分布更为集中。从1250℃保温60min中D区域局部放大的扫描电镜照片中可知,此时金属铁颗粒粒度可达20μm左右,而只有少部分钛铁矿分布在金属铁颗粒的周围,大部分分布在脉石中,由于金属铁颗粒的长大,此时进行磨矿,能够较容易地使金属铁颗粒达到单体解离,从而有助于将金属铁从

中分离出来,得到合格的直接还原铁产品,而经过弱磁选,钛铁矿则主要集中在尾矿中。

## 5 结论

(1) 煤泥作还原剂时,印尼某海滨钛磁铁矿直接还原焙烧过程中铁的直接还原反应历程主要为钛磁铁矿( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ )→浮士体(FeO)→金属铁(Fe),而钛的反应过程为钛磁铁矿( $\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$ )→钛尖晶石( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ )→钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ ),有少部分钛尖晶石( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ )转变为铁板钛矿( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )。

(2) 焙烧温度影响印尼某海滨钛磁铁矿的直接还原焙烧反应。在1100℃之前,随着温度的升高,焙烧产物中矿物颗粒边缘趋于模糊,颗粒内部趋于松散,但并未发生熔融;在1100℃左右时,开始有金属铁生成;之后随着焙烧温度的升高,金属铁颗粒逐渐长大,直到1250℃左右,焙烧产物中矿物颗粒熔融明显,金属铁与钛铁矿物有明显分离迹象。

(3) 延长焙烧时间可以使金属铁颗粒不断长大并从钛铁矿物中不断分离出来。在1250℃的温度下保温60min期间,金属铁颗粒不断长大,钛铁矿不再完全包裹在金属铁颗粒的周围,而是分布在脉石中,在保温的过程中金属铁从钛铁矿中分离,有助于后续的磨矿—磁选。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang Y S, Long Y B, Zhou M G. *Experimental Study to Explore the Use of a Beach Placer in Indonesia*. Chengdu: Institute of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2008  
(张裕书,龙运波,周满庚. 印尼某海滨砂矿利用探索试验研究. 成都: 矿产综合利用研究所, 2008)
- [2] Sun L J, Lü X J, Chen P, et al. Experimental study on the mineralogical characteristics and processing technique of a beach placer. *Min Res Dev*, 2010, 30(2): 62  
(孙丽君,吕宪俊,陈平,等. 某海滨砂矿的矿物学特征与选矿试验研究. 矿产研究与开发, 2010, 30(2): 62)
- [3] Ямпольская М Я, Yu M Z. Recovery of zircon and titanite from a titanium magnetite in beach placer. *Met Ore Dressing Abroad*, 1976(7): 14  
(Ямпольская. М. Я,余明瞻. 从钛—磁铁矿海滨砂矿中回收锆英石和榍石. 国外金属矿选矿, 1976(7): 14)
- [4] Wei M, Li Y T, Wu D Y, et al. Study on the beach placer's beneficiation of Sangihe Islands in Indonesia. *Conserv Util Miner Resour* 2009, 4(2): 33  
(卫敏,李英堂,吴东印,等. 印尼桑义赫岛海滨砂矿可选性试验研究. 矿产保护与利用, 2009, 4(2): 33)
- [5] Liu G D. Review on the development of oceanic mineral resources. *Nonferrous Met Min Sect*, 1991(1): 6  
(刘国栋. 海洋矿产资源开发综述. 有色金属(矿山部分), 1991(1): 6)
- [6] Hu Z, Zhang H, Li H W, et al. Study on reasonable mineral pro-

- cessing flow sheet of a beach placer in Indonesia. *Min Metall Eng*, 2009, 29(6): 33  
(胡真, 张慧, 李汉文, 等. 印尼某海滨砂矿合理选矿工艺流程的研究. 矿冶工程, 2009, 29(6): 33)
- [7] Chen L Z, Liao G P, Xu G D, et al. Process research of a low-grade titanium sand. *Met Mine*, 2011(5): 93  
(陈禄政, 廖国平, 徐国栋, 等. 某低品位钛铁砂矿选矿工艺研究. 金属矿山, 2011(5): 93)
- [8] Gao B H, Wang H J, Qu Y, et al. Experimental research on extracting iron from beach placer concentrate in Indonesia by direct reduction-grinding-magnetic separation. *Min Metall Eng*, 2012, 32(5): 44  
(高本恒, 王化军, 曲媛, 等. 印尼某海滨砂矿精矿直接还原-磨矿-磁选提铁试验研究. 矿冶工程, 2012, 32(5): 44)
- [9] Gao E X, Sun T C, Xu C Y, et al. Titanium and ferrum separation of a seaside titanomagnetite based on reduction roasting. *Met Mine*, 2013(11): 46  
(高恩霞, 孙体昌, 徐承焱, 等. 基于还原焙烧的某海滨钛磁铁矿的钛铁分离. 金属矿山, 2013(11): 46)
- [10] Xu C Y, Sun T C, Qi C Y, et al. Effects of reductants on direct reduction and synchronous dephosphorization of high-phosphorous oolitic hematite. *Chin J Nonferrous Met*, 2011, 21(3): 680  
(徐承焱, 孙体昌, 祁超英, 等. 还原剂对高磷鲕状赤铁矿直接还原同步脱磷的影响. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 680)
- [11] Yu C X, Sun T C, Gao E X, et al. Study on coal slime as a reducing agent for seaside titanomagnetite direct reduction roasting process. *Min Metall Eng*, 2014, 34(5): 93  
(于春晓, 孙体昌, 高恩霞, 等. 煤泥作还原剂对海滨钛磁铁矿直接还原焙烧磁选的影响. 矿冶工程, 2014, 34(5): 93)
- [12] Liu G S, Strezov V, Lucas J A, et al. Thermal investigations of direct iron ore reduction with coal. *Thermochim Acta*, 2004, 410(1-2): 133
- [13] Strezov V, Liu G S, Lucas J A. Computational calorimetric study of the iron ore reduction reactions in mixtures with coal. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(3): 621
- [14] Lan Y Z. The comparison of reduction between titaniferous and iron oxide. *Yunnan Metall*, 1996(6): 30  
(兰尧中. 含钛磁铁矿与铁氧化物还原性比较. 云南冶金, 1996(6): 30)